

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (US-70)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication : **0 576 366 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 93420202.9

(51) Int. Cl.⁵ : **C23C 4/06, C22C 45/04,
C22C 45/02**

(22) Date de dépôt : 18.05.93

(30) Priorité : 22.05.92 FR 9206535

(43) Date de publication de la demande :
29.12.93 Bulletin 93/52

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE

(71) Demandeur : NEYRPI
75 rue du Général Mangin
F-38100 Grenoble (FR)

(72) Inventeur : Dubois, Jean-Marie
8, rue du Dr. Ziré
F-54340 Pompey (FR)
Inventeur : Plandoux, Philippe
1, boucle des Taillis
F-57100 Volkrange (FR)
Inventeur : Houlin, Jean-Pierre
19, rue du Bois-Le-Duc
F-54500 Vandœuvre (FR)
Inventeur : Roman, Jean-Marie
6, allée F. Villon
F-38130 Echirrolles (FR)

(74) Mandataire : Karmln, Roger et al
Cabinet MONNIER, 142-150, Cours Lafayette,
B.P. 3058
F-69392 Lyon Cédex 03 (FR)

(54) Revêtements métalliques à base d'alliages amorphes résistant à l'usure et à la corrosion, procédé d'obtention et applications aux revêtements anti-usure pour matériel hydraulique.

(57) Ces revêtements sont essentiellement constitués d'alliages métalliques de formule générale : $T_a Cr_b Zr_c B_d M_e M'X_g I_h$ (I) dans laquelle $a + b + c + d + e + f + g + h = 100$ % en nombre d'atomes

T est Ni, Co, ou tout choix de plus de l'un de ces éléments associé à Fe, avec : $3 < Fe < 82$ at et $3 < a < 85$ % at.

M est un ou plusieurs éléments d'addition pris parmi la liste : Mn(Cu) V, Ti, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Nb, Rh et : $0 < e < 12$ % at.

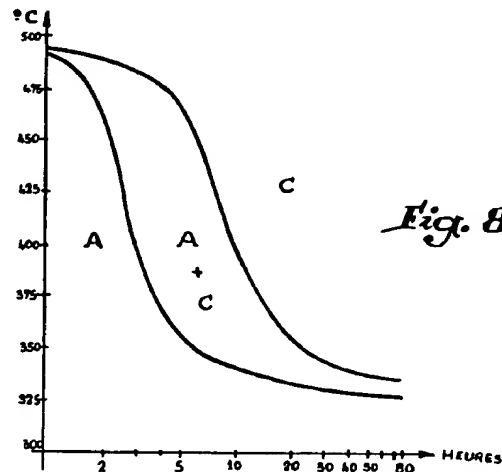
M' est une ou plusieurs terres rares, Yr inclus, et : $0 < f < 4$ % at.

X est un ou plusieurs métalloïdes choisis parmi C, P, Ge et Si et : $0 < g < 17$ % at.

I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $h < 1$ % at. et : $5 \leq b \leq 25$, $5 \leq c \leq 15$, $5 \leq d < 18$.

Des poudres sont obtenus à partir de ces alliages. Les poudres, déposées sur des substrats par projection thermique permettent d'obtenir des revêtements présentant des propriétés de dureté élevée associée à une bonne ductilité et une excellente résistance à la corrosion.

Applications au matériel hydraulique.



EP 0 576 366 A1

$T Cr Zr B M_e M' X I$
 $Ni Cr Zr B Cu$

ØAL

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

La présente invention concerne des revêtements métalliques à base d'alliages amorphes résistant à l'usure et à la corrosion, les procédés d'obtention de ces revêtements et leurs applications à la réalisation de revêtements antiusure notamment pour matériel hydraulique.

Dans la description qui va suivre, ces revêtements seront principalement étudiés dans leurs applications sur des substrats métalliques. Il est bien évident que, sans sortir du cadre de la présente invention, ils présentent également un intérêt tout particulier quand ils sont appliqués à des substrats non métalliques tels que le bois, le papier et les substrats synthétiques.

On recherche dans de nombreux domaines à résoudre les problèmes posés par les phénomènes d'usure par érosion abrasive, les rayures et les frottements dans des milieux agressifs et les phénomènes de cavitation. Ces problèmes se posent avec une spéciale acuité lorsqu'il s'agit de matériel hydraulique tel que les turbines.

D'une façon générale, les matériaux actuellement utilisés sont durs mais en contre-partie ils sont fragiles et les utilisateurs recherchent des matériaux réunissant les propriétés suivantes :

- Dureté élevée leur permettant de résister aux phénomènes d'érosion de frottement et de rayures
- Bonne ductilité leur permettant de résister aux chocs et aux faibles déformations.
- Structure homogène leur assurant un bon comportement à la corrosion.

A l'heure actuelle, les matériaux dont on dispose, qu'il s'agisse d'aciers à hautes caractéristiques mécaniques, de stellite, de céramiques... ne possèdent pas toutes ces propriétés. Notamment, s'ils résistent bien à la corrosion, ils ne possèdent pas de propriétés mécaniques suffisamment élevées.

Une des solutions pour obtenir des matériaux présentant un compromis satisfaisant entre ces propriétés contradictoires consiste à utiliser des alliages métalliques de structure amorphe obtenus par refroidissement rapide.

Les alliages amorphes utilisés à ce jour se trouvent essentiellement sous forme de rubans de faibles dimensions obtenus par une méthode de coulage ou sous forme de dépôts de très faible épaisseur obtenus par des méthodes électrochimiques.

Les méthodes de projection thermique et par exemple celle du plasma d'arc soufflé n'ont pas permis jusqu'à présent d'obtenir des alliages totalement amorphes au niveau de la diffraction des rayons X sous forme de dépôts de poudres de forte épaisseur (>0,5 mm) sur des surfaces pouvant atteindre plusieurs mètres carrés.

Parmi les différents alliages amorphes actuellement connus, ce sont les alliages métaux-métalloïdes à base de fer (alliages Fe-B ou Fe-Cr-P-B) qui donnent les meilleurs résultats au point de vue des caractéristiques mécaniques. Aucun de ces alliages ne permet toutefois de satisfaire aux exigences contradictoires recherchées de résistance mécanique élevée, de résistance à la corrosion et de ductilité.

La présente invention s'est donné pour objet de proposer des revêtements métalliques amorphes associant à des caractéristiques mécaniques élevées une certaine ductilité, une température de cristallisation élevée, une bonne aptitude à être libérés des contraintes résiduelles de fabrication au moyen d'un traitement thermique de relaxation de contraintes sans provoquer pour autant un changement notable de structure et de fragilité, une bonne résistance à la corrosion, y compris en présence d'halogènes, réalisés à partir d'alliages capables d'être amorphisables pour des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^5 K/sec , ces revêtements pouvant être obtenus sur des épaisseurs de 0,03 à 1,5 mm sur de grandes surfaces.

Les inventeurs ont découvert que la facilité d'amorphisation peut être obtenue en conjugant l'action des différents états de taille positive ou négative de certains éléments constitutifs par rapport aux éléments constitutifs de base, et notamment en jouant sur l'action combinée du B et du Zr sur une matrice de Fe - Ni et/ou Co.

D'autre part une faible concentration en métalloïdes et l'absence de composés intermétalliques à haut point de fusion permet d'obtenir une ductilité satisfaisante. La présence de Zr permet l'obtention d'une température de cristallisation élevée. Enfin, un dosage convenable de Cr et de Zr permet de lutter contre la corrosion.

Les revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon l'invention sont donc caractérisés en ce qu'ils sont essentiellement constitués d'alliages présentant la formule générale suivante :



dans laquelle $a + b + c + d + e + f + g + h = 100 \%$ en nombre d'atomes

T est Ni, Co, ou tout choix de plus de l'un de ces éléments associé à Fe, avec : $3 < Fe < 82 \text{ at}$ et $3 < a < 85 \%$ at.

M est un ou plusieurs éléments d'addition pris parmi la liste : Mn, Cu, V, Ti, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Nb, Rh avec : $0 < e < 12 \%$ at.

M' est une ou plusieurs terres rares, Yr inclus, avec : $0 < f < 4 \%$ at.

X est un ou plusieurs métalloïdes choisis parmi C, P, Ge et Si avec : $0 < g < 17 \%$ at.

et I représente les impuretés d'élaboration inévitables avec : $h < 1 \%$ at.

On a de plus :

$$5 \leq b \leq 25$$

$$5 \leq c \leq 15$$

$$5 \leq d \leq 18$$

5 Les poudres de ces alliages sont obtenues par atomisation et, pour des granulométries $< 100 \mu\text{m}$, les grains ont une structure totalement amorphe par diffraction aux rayons X.

La méthode de dépôt par projection thermique permet une reproductibilité des conditions de dépôt et de structure.

10 Les alliages utilisés pour les revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à l'érosion selon l'invention présentent de nombreux avantages par rapport aux alliages de l'art antérieur. Tout d'abord il s'agit d'alliages facilement amorphisables en raison de la présence simultanée de bore, élément dont la dimension atomique est plus faible que celle des atomes T, et de Zr, plus gros que les atomes T.

On notera aussi l'introduction d'autres éléments favorisant la tendance à l'amorphisation, tels que les terres rares et / ou les métalloïdes.

15 De plus la température de cristallisation de ces alliages est remarquablement élevée, si on la compare à celle des alliages de la technique antérieure, comme les alliages Fe - B et les alliages dérivés (tels que Fe - B - C, Fe - B - Si).

Cet effet, que l'on peut imputer à la présence de zirconium, peut encore être augmenté par addition d'éléments réfractaires (tels que Mo, Ti, V, Nb, Rh...) ou de métalloïdes.

20 Les effets conjoints du chrome et du zirconium permettent d'obtenir une excellente résistance à la corrosion, effet qui peut encore être renforcé par addition de divers éléments, en particulier Rh, Nb, Ti, les terres rares et le phosphore.

Enfin il s'agit de verres métalliques essentiellement ductiles dans un domaine de concentration en métalloïde suffisamment faible, à savoir:

25 $b + g \leq 24 \text{ at } \%$. Les alliages obtenus résistent alors de façon satisfaisante à la fragilisation qui suit habituellement dans les autres alliages les traitements thermiques à la température de cristallisation.

Dans la formule générale (I) indiquée ci-avant, le choix de l'élément T permet de distinguer différentes familles d'alliages satisfaisant aux critères de la présente invention.

Si T est le nickel, on peut tout d'abord distinguer la famille (II) qui répond à la formulation :



dans laquelle $a + b + c + d + e + f + g + h = 100 \%$ en nombre d'atomes.

M, M', X, I représentent les mêmes éléments que ceux mentionnés précédemment pour la formule (I), les compositions étant celles indiquées ci-dessus.

Une autre famille d'alliages (III) selon l'invention est constituée d'alliages de la famille (II) ci-dessus dans 35 lesquels une partie des atomes de nickel a été remplacée par du fer, à savoir:



dans laquelle : $0 \leq a + a' \leq 85 \text{ at } \%$

tous les autres symboles présentant la même signification que précédemment.

La substitution d'une partie du nickel de la famille (II) ci-dessus par du cobalt permet d'obtenir les alliages 40 de formule générale (IV) :



dans laquelle : $0 \leq a + a'' \leq 85 \text{ at } \%$, les autres symboles ayant la même signification que dans la formule (I).

On peut enfin distinguer une dernière famille de formule générale (V) :



dans laquelle : $0 \leq a + a' + a'' \leq 85 \text{ at } \%$.

Les exemples suivants permettront de mieux comprendre la présente invention, les caractéristiques qu'elle présente et les avantages qu'elle est susceptible de procurer.

50 Exemple 1: Elaboration d'alliages répondant à la formulation générale de la famille (II)

Des alliages répondant à la formulation de la famille (II) ont été élaborés à l'état liquide à partir des constituants, pris séparément. Pour cela, des fragments des éléments, de pureté commerciale, ont été alliés à l'état liquide dans un four à sole froide placé sous hélium. Le chauffage des constituants a été obtenu par courants 55 haute fréquence. Après fusion, ces alliages sont introduits dans l'inducteur d'une machine de coulage des rubans constituée d'une roue en cuivre de 250 mm de diamètre ayant une vitesse tangentielle de 35 m / sec. L'enceinte contenant la roue est en ambiance d'hélium. Le creuset est en quartz percé d'un orifice de 0,8 mm de diamètre. La pression d'injection du métal liquide est de 0,5 bar. La température du métal liquide est mesurée par pyrométrie optique sur la face supérieure du liquide.

La concentration , en atomes %, des éléments chimiques est la suivante :

$$\begin{array}{ll}
 50 \leq \text{Ni} \leq 75 & 0 \leq \text{Mo} \leq 5 \\
 5 \leq \text{Cr} \leq 25 & 0 \leq \text{Hf} \leq 5 \\
 5 \leq \text{Zr} \leq 15 & 0 \leq \text{Si} \leq 5 \\
 5 \leq \text{B} \leq 15 & 0 \leq \text{La} \leq 4
 \end{array}$$

Une analyse chimique plus précise donne :

Ni_{58} ; Cr_{20} ; Zr_{10} ; B_{10} ; Mo_2 , alliage qui a une température de fusion (T_f) mesurée par pyrométrie optique de 1127°C et une dureté Hv_{30} de l'ordre de 480.

Exemple 2 : Elaboration d'alliages répondant à la formulation générale de la famille (III)

Des alliages répondant à la formulation de la famille (III) ont été élaborés et obtenus sous forme de rubans de façon identique à ce qui a été fait pour l'obtention des alliages de l'exemple 1.

La concentration , en atomes %, des éléments chimiques est la suivante :

$$\begin{array}{lll}
 10 \leq \text{Fe} \leq 75 & 5 \leq \text{Zr} \leq 15 & 0 \leq \text{Hf} \leq 4 \\
 10 \leq \text{Ni} \leq 60 & 5 \leq \text{B} \leq 15 & 0 \leq \text{Nb} \leq 4 \\
 5 \leq \text{Cr} \leq 15 & 0 \leq \text{Mo} \leq 12 & 0 \leq \text{La} \leq 4 \\
 0 \leq \text{Ti} \leq 10
 \end{array}$$

Une analyse chimique plus précise donne :

Fe_{51} ; Ni_{18} ; Cr_8 ; Zr_{10} ; B_{12} ; $\text{Mo}_{0,3}$; $\text{Si}_{0,5}$; $\text{Hf}_{0,2}$, alliage qui a une température de fusion (T_f) mesurée par pyrométrie optique de 1100°C et une dureté Hv_{30} de 585.

Ou encore:

Fe_{85} ; Ni_{10} ; Cr_5 ; Zr_8 ; B_{10} ; Ti_2 , alliage qui a une température de fusion (T_f) mesurée par pyrométrie optique de 1080°C et une dureté Hv_{30} de 870.

Exemple 3 : Elaboration d'alliages répondant à la formulation générale de la famille (IV)

Des alliages répondant à la formulation de la famille (IV) ont été élaborés et obtenus sous forme de rubans de façon identique à ce qui a été fait pour l'obtention des alliages des exemples précédents.

La concentration , en atomes %, des éléments chimiques est la suivante :

$$\begin{array}{lll}
 50 \leq \text{Co} \leq 82 & 5 \leq \text{B} \leq 15 & \\
 3 \leq \text{Ni} \leq 35 & 0 \leq \text{Mo} \leq 12 & 5 \leq \text{Zr} \leq 15 \\
 5 \leq \text{Cr} \leq 15 & 0 \leq \text{La} \leq 4 &
 \end{array}$$

Une analyse chimique plus précise donne :

Co_{85} ; Ni_{10} ; Cr_5 ; Zr_{12} ; B_8 , alliage qui a une température de fusion (T_f) mesurée par pyrométrie optique de 1020°C et une dureté Hv_{30} de 550.

Exemple 4 : Elaboration d'alliages répondant à la formulation générale de la famille (V)

Des alliages répondant à la formulation de la famille (V) ont été élaborés et obtenus sous forme de rubans de façon identique à ce qui a été fait pour l'obtention des alliages des exemples précédents.

La concentration , en atomes %, des éléments chimiques est la suivante :

$$\begin{array}{llll}
 10 \leq \text{Fe} \leq 65 & 5 \leq \text{Cr} \leq 15 & & \\
 10 \leq \text{Co} \leq 65 & 5 \leq \text{B} \leq 15 & 5 \leq \text{Zr} \leq 15 & \\
 10 \leq \text{Ni} \leq 65 & 1 \leq \text{C} \leq 5 & 0 \leq \text{Si} < 5 & 1 \leq \text{P} \leq 9
 \end{array}$$

Une analyse chimique plus précise donne :

Fe₃₈ ; Co₁₄ ; Ni₁₇ ; Cr₁₃ ; Zr₇ ; B₇ ; C₃ ; Si_{0,3} ; P_{2,7}, alliage qui a une température de fusion (T_{f0}) de 1065°C et une dureté Hv₃₀ de 685.

5 Exemple 5 : Elaboration d'alliages répondant à la formulation générale de la famille (V)

Des alliages répondant à la formulation de la famille (V) ont été élaborés et obtenus sous forme de rubans de façon identique à ce qui a été fait pour l'obtention des alliages des exemples précédents.

La concentration, en atomes %, des éléments chimiques est la suivante :

10

$$10 \leq \text{Fe} \leq 50$$

$$5 \leq \text{Cr} \leq 15$$

$$10 \leq \text{Co} \leq 50$$

$$5 \leq \text{B} \leq 15$$

$$5 \leq \text{Zr} \leq 15$$

15

$$10 \leq \text{Ni} \leq 50$$

$$0 \leq \text{C} \leq 5$$

$$0 \leq \text{Si} < 17$$

$$0 \leq \text{P} \leq 9$$

Une analyse chimique plus précise donne :

Fe₁₆ ; Co₁₆ ; Ni₂₀ ; Cr₁₀ ; Zr₁₀ ; B₁₄ ; Si₁₄, alliage qui a une température de fusion (T_{f0}) de 1080°C et une dureté Hv₃₀ de 1430.

20

Les exemples suivants rassemblent les résultats obtenus sur les rubans et les poudres de compositions chimiques décrites dans les exemples précédents, en référence au dessin schématique annexé dans lequel :

Fig 1 à 7 sont des courbes de diffraction aux rayons X dans lesquelles les valeurs 2θ sont portées en abscisse et l'intensité I en ordonnée

25

Fig 8 est une courbe de recuit isotherme dans laquelle le temps (en heures) a été porté en abscisse et la température (en °C) en ordonnée

Fig. 9 est une courbe de recuit anisotherme dans laquelle la vitesse de chauffage (en °C.mn⁻¹) a été portée en abscisse et la température de début de cristallisation (en °C) en ordonnée.

Exemple 6

30

Les rubans répondant aux compositions indiquées ci-avant possèdent une stabilité thermique très grande que l'on peut vérifier :

- d'une part par la valeur élevée de la température de cristallisation T_{x1} qui est par exemple:

35

- pour l'ex. 2 T_{x1} = 545°C

- pour l'ex. 3 T_{x1} = 570°C

- pour l'ex. 4 T_{x1} = 560°C

pour une vitesse de chauffage de 20°K / min.

- d'autre part, par exemple pour la composition : Fe₂₀ ; Co₂₀ ; Ni₂₈ ; Cr₁₂ ; Zr₁₀ ; B₁₀, par le fait qu'un traitement thermique de 3 heures à 400°C ne fait pas apparaître par diffraction aux rayons X de modification de la structure amorphe initiale.

40

Exemple 7 - Résistance à la corrosion d'alliages obtenus sous forme de rubans

Pour caractériser cette tenue, on a mesuré les paramètres suivants :

45

- Potentiel de dissolution statique et dynamique

- Résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion en mode potentiodynamique et / ou en mode galvanodynamique

- Intensité du courant de corrosion.

Ces paramètres ont été déterminés dans les milieux suivants :

50

- H₂SO₄ 0,1 N

- NaOH 0,1 N

- NaCl à 3 % de concentration dans l'eau.

On a par exemple pour l'alliage : Fe₆₀ ; Ni₁₀ ; Cr₁₀ ; Zr₈ ; B₁₂

55

	E Corr Mv/ess	E Corr dyn	I corr.mil. amp/cm	RpKohm/cm ²
H ₂ SO ₄ 0,1	- 556	- 674	0,69	303
NaOH 0,1 N	- 654	- 660	0	3465
NaCl 3 %	- 210	- 90	0	

Exemple 8

On a effectué l'atomisation des nuances des familles (II) à (V) dans une tour d'atomisation possédant un creuset en Alumine-Zircone et en utilisant un mélange He-Argon pour atomiser ; on obtient des poudres dont la dimension des grains est comprise entre 20 et 150 μ m.

Pour une granulométrie < 100 μ m, l'examen de la structure de ces grains, par diffraction aux rayons X (raie K α du Cu) montre une structure totalement amorphe.

Par exemple, pour une composition en poids % de :

Fe_{20,5} ; Ni_{28,2} ; Co_{20,9} ; Zr_{18,2} ; Cr_{11,4} ; B_{2,4}

le pic de diffraction est de 35° < 2 θ < 55°. Pour une vitesse d'enregistrement de 4 minutes, par exemple on obtient une courbe telle que celle représentée à la figure 1

La courbe de la figure 2 représente de même l'enregistrement de la diffraction aux rayons X pour une composition en poids % de :

Fe_{54,2} ; Ni_{17,4} ; Zr_{17,2} ; Cr_{11,8} ; B_{2,27}

Exemple 9

Les poudres d'alliages des familles (II) à (V) ont été déposées sur différents substrats métalliques tels que acier de construction, aciers inoxydables, alliages à base de cuivre, par une méthode de projection thermique, et par exemple par la méthode du plasma d'arc soufflé sous atmosphère et température contrôlées.

Ces poudres projetées ont une granulométrie comprise entre 30 et 100 μ m. Les épaisseurs, déposées sur un substrat sablé, sont comprises entre 0,03 et 1,5 mm. Les surfaces revêtues le sont sur plusieurs mètres carrés.

Les clichés de diffraction par rayons X représentés par les courbes des figures 3 (épaisseur 0,1 mm), 4 (épaisseur 0,2 mm), 5 (épaisseur 0,3 mm), 6 (épaisseur 0,4 mm) et 7 (épaisseur 0,5 mm) effectués dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 8 mettent en évidence la structure totalement amorphe, en surface et dans l'épaisseur, de ces dépôts.

On peut également faire suivre ces dépôts de poudre d'un refroidissement cryogénique dans les conditions décrites par exemple dans le document FR - A 83 07 135.

Exemple 10

Les dépôts sont effectués dans les conditions décrites dans l'exemple 9. Toutefois, selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, au lieu de travailler en atmosphère contrôlée, afin de prévenir toute oxydation lors de la projection des poudres en fusion, on protège le seul trajet des particules en fusion par un jet annulaire d'azote, concentrique au jet de plasma véhiculant les particules, et de dimensions très légèrement supérieures à celui-ci. Les dépôts peuvent alors être effectués à l'air libre, sous protection partielle d'azote.

Dans le cas des pièces de fortes épaisseurs, la masse thermique de la pièce peut suffire à assurer le refroidissement permettant au dépôt d'avoir une structure amorphe. On évite ainsi l'étape de refroidissement cryogénique.

Exemple 11 - Etude de la stabilité thermique des poudres et des dépôts.

Sur les dépôts correspondant aux analyses chimiques relatives aux familles (I) à (V) les recuits isothermes et anisothermes montrent l'excellente stabilité thermique des alliages amorphes. Les courbes représentées à la figure 8 correspondent à une composition en at % :

Fe₂₀ ; Ni₂₈ ; Co₂₀ ; Cr₁₂ ; Zr₁₀ ; B₁₀.

Le tableau suivant donne la correspondance avec les concentrations en poids :

	at %	Masse at.	Masse d'élèments dans l'alliage	Poids %
Fe	20	56	1120	20
Ni	28	58,7	1643	29
Co	20	59	1180	21
Cr	12	52	624	11
Zr	10	91,2	912	16
B	10	10,8	108	2
		Total	5587	

Les recuits isothermes définissent les domaines de stabilité des structures amorphes (A) et cristallisées (C) pour un temps et une température donnés.

La courbe représentée à la figure 9 illustre les résultats pour les recuits anisothermes qui définissent le début de température de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage.

Ces résultats montrent l'excellente stabilité des revêtements amorphes jusqu'à des températures très élevées, ce qui est une caractéristique très importante de l'invention.

Exemple 12 -

On a pu déterminer les caractéristiques mécaniques exceptionnelles dont font preuve les dépôts obtenus selon la présente invention, qu'il s'agisse de dureté- ductilité ou de comportement tribologique.

Par exemple pour la composition en at %:

Fe₂₀; Ni₂₈; Co₂₀; Cr₁₂; Zr₁₀; B₁₀,

on a effectué des essais "pion-disc" mesurant le coefficient de frottement moyen entre le matériau et un indenteur en diamant ou en alumine; on obtient une valeur du coefficient de frottement à sec de l'ordre de 0,11 lorsque le dépôt a subi un revenu de 3 heures à 400°C. L'examen de la trace de l'indenteur dans le dépôt montre que, s'il y a fissures, celles-ci sont du type ductile.

Sur un dépôt de même analyse chimique mais cristallisé, le coefficient moyen de frottement est plus élevé d'environ 5 % et on met en évidence, lors de l'examen de la trace de l'indenteur, des fissures de type fragile.

Ces observations sont confirmées par l'essai de rayures standard dans lequel, jusqu'à des pressions appliquées de l'ordre de la limite de rupture, on ne met pas en évidence de fissuration.

Exemple 13

Les dépôts d'épaisseur de l'ordre de 0,5 mm obtenus par la méthode de projection thermique selon l'invention possèdent, à l'état brut de dépôt, un pourcentage de porosité de l'ordre de 8 % mesuré par traitement d'image.

Ce taux de porosité peut être ramené au voisinage de 0 par un grenailage du dépôt à partir de billes d'acier carbone ou d'acier inoxydable de diamètre compris entre 1 et 1,6 mm pour une intensité de grenailage définie (Halmen de la Sté Metal Improvment) de 16 à 18 et un taux de recouvrement (méthode de Metal Improvment) de 600 %.

Ce résultat est confirmé par l'étude de perméabilité du dépôt par méthode électrochimique mettant en évidence, pour des conditions de corrosion sévères telles qu'indiquées précédemment, la non corrosion de l'acier au carbone servant de substrat au dépôt. Le dépôt est imperméable à l'électrolyte.

Exemple 14

Les dépôts ont été testés dans des conditions d'usure par érosion abrasive identique à celle se produisant sur les matériaux de machines hydrauliques fonctionnant en milieu aqueux chargé en particules fines de matériau solide telles que le quartz.

Des essais comparatifs ont été faits avec d'autres matériaux dans les conditions suivantes :

- Ecoulement tangentiel et aussi avec un angle d'incidence liquide-pièce < 45
- Vitesse d'écoulement ≥ 48 m/s.
- Concentration en quartz de granulométrie = 200 μ de 20 g/l.

5 Les usures mesurées à température ambiante pour le dépôt sont équivalentes aux usures de céramique telles que, par exemple, Cr_2O_3 et sont nettement inférieures aux alliages métallique type stellite, aciers inoxydables types duplex ou martensito-ferritique, ainsi qu'aux aciers du commerce dits résistants à l'abrasion.

Les essais en érosion abrasive à sec sous des angles d'incidence allant de 0 à 90° donnent un meilleur comportement des alliages amorphes selon l'invention par rapport aux céramiques et autres alliages métalliques.

10 L'examen de la structure par diffraction aux rayons X montre que le dépôt a conservé une structure amorphe similaire à celle du départ.

Enfin on obtient également d'excellents résultats quand les dépôts sont appliqués sur des substrats non métalliques : bois, papier, substrats synthétiques.

15

Revendications

1. Revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion caractérisés en ce qu'ils sont essentiellement constitués d'alliages métalliques de formule générale :



dans laquelle $a + b + c + d + e + f + g + h = 100$ % en nombre d'atomes

T est Ni, Co, ou tout choix de plus de l'un de ces éléments associé à Fe, avec : $3 < \text{Fe} < 82$ at et $3 < a < 85$ % at.

25 M est un ou plusieurs éléments d'addition pris parmi la liste : Mn, Cu, V, Ti, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Nb, Rh avec : $0 < e < 12$ % at.

M' est une ou plusieurs terres rares, Yr inclus, avec : $0 < f < 4$ % at.

X est un ou plusieurs métalloïdes choisis parmi C, P, Ge et Si avec : $0 < g < 17$ % at.,

I représente les impuretés d'élaboration inévitables avec : $h < 1$ % at. et :

30 $5 \leq b \leq 25$

$5 \leq c \leq 15$

$5 \leq d < 18$

2. Revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 1, caractérisés en ce que les alliages métalliques présentent la formule générale :



dans laquelle $a + b + c + d + e + f + g + h = 100$ % en nombre d'atomes.

M, M', X, I représentant les mêmes éléments que ceux mentionnés pour la formule (I), les compositions étant celles indiquées ci-dessus.

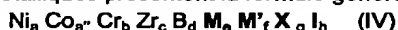
3. Revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 1, caractérisés en ce que les alliages métalliques présentent la formule générale :



dans laquelle $0 \leq a + a' \leq 85$ at %

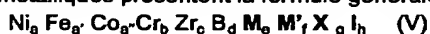
les autres symboles ayant la même signification que dans la formule (I).

4 - Revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 1, caractérisés en ce que les alliages métalliques présentent la formule générale :



dans laquelle $0 \leq a + a'' \leq 85$ at %, les autres symboles ayant la même signification que dans la formule (I).

5 - Revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 1, caractérisés en ce que les alliages métalliques présentent la formule générale :



avec : $0 \leq a + a' + a'' \leq 85$ at %.

les autres symboles ayant la même signification que dans la formule (I).

6 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits revêtements sont réalisés par dépôt, sur un substrat prévu pour les recevoir, de poudres d'alliage métallique, obtenues par atomisation selon une granulométrie comprise entre 20 et 150 μm

7 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 6, caractérisé en ce que les poudres sont déposées par projection thermique sur des substrats

métalliques sur une épaisseur comprise entre 0,03 et 1,5 mm et de préférence supérieure à 0,3 mm.

8 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépôt des poudres est effectué par la méthode du plasma d'arc soufflé sous atmosphère et température contrôlées.

9 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépôt des poudres est effectué par la méthode du plasma d'arc soufflé, le trajet des particules en fusion étant protégé de l'oxydation par un jet annulaire d'azote concentrique au jet de plasma véhiculant les particules et de dimensions très légèrement supérieures.

10 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon l'une des revendications 7 à revendication 9, caractérisé en ce que le dépôt de poudres est suivi d'une étape de refroidissement cryogénique.

11 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'une étape de compactage suit le dépôt de poudres de matériaux par projection thermique sur des substrats.

12 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisé en ce que les poudres sont déposées par projection thermique sur des substrats non métalliques sur une épaisseur comprise entre 0,03 et 1,5 mm et de préférence supérieure à 0,3 mm, cette étape étant suivie d'une étape de refroidissement cryogénique.

13 - Procédé d'obtention de revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que les poudres sont déposées sur des surfaces pouvant être supérieures à 1 m².

14- Application des revêtements métalliques amorphes résistant à l'usure et à la corrosion obtenus par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13 à la réalisation de pièces de machines hydrauliques résistant à l'usure par rayure, par érosion de cavitation et d'abrasion à des températures inférieures à 400°C.

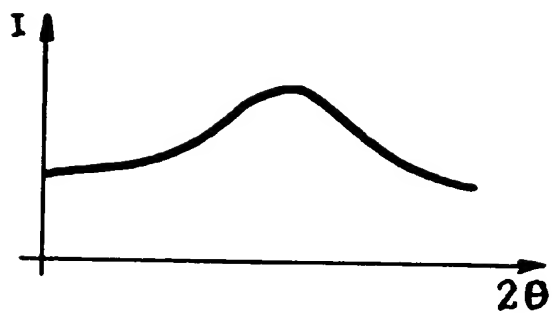


Fig. 1

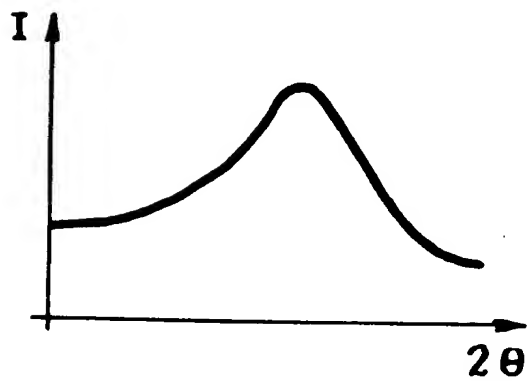


Fig. 2

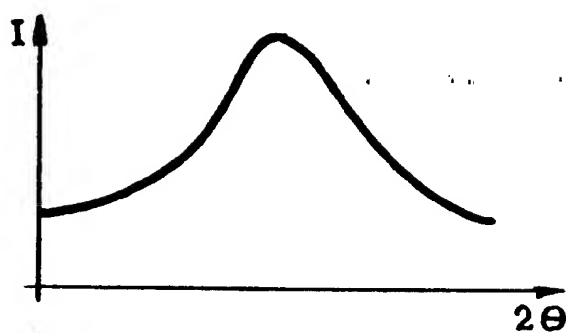


Fig. 3

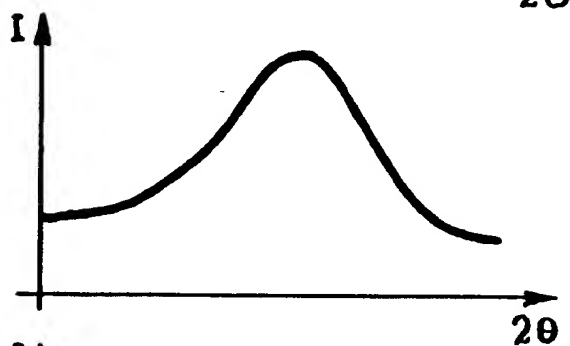


Fig. 4



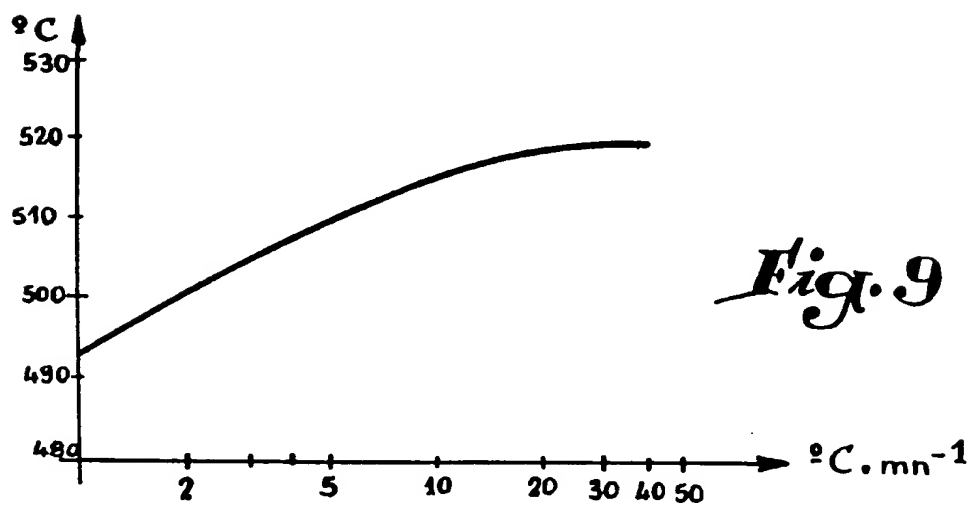
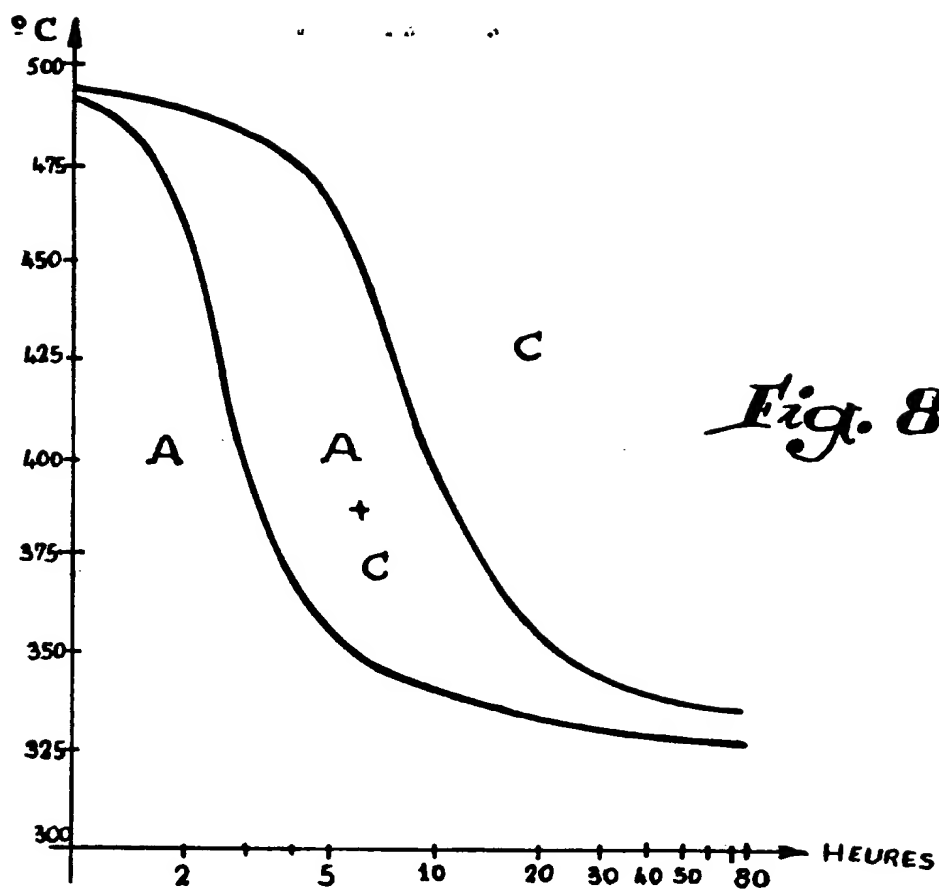
Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7





**European Patent
Office**

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 93 42 0202

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 224 724 (THE PERKIN-ELMER CORPORATION) * claims 1-15 *	1-8, 13-14	C23C4/06 C22C45/04 C22C45/02
A	EP-A-0 223 135 (THE PERKIN-ELMER CORPORATION) * claims 1-12 *	1-8, 13-14	
A	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-30750K C13 & JP-A-58 027 941 (HITACHI) 18 February 1983 * abstract *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 252 (C-194)9 November 1983 & JP-A-58 136 755 (HITACHI KINZOKU) 13 August 1983 * abstract *	1	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5) C23C C22C C22B
A	EP-A-0 271 657 (HITACHI METALS) * claims 1,9,13 *	1,3,5	
A	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-37973E C19 & JP-A-57 054 242 (HITACHI) 31 March 1982 * abstract *	1-5	
A	US-A-3 470 347 (JOHN E. JACKSON) * claims 1,2; figure 1 *	9	
A	EP-A-0 335 193 (THYSSEN GUSS AG) * claims 1,2 *	11	
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 05 OCTOBER 1993	Examiner ELSEN D.B.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			

THIS PAGE BLANK (US 710)